



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CAMPUS DIADEMA**



**FELIPE GOMES DA SILVA**

**ESTUDO DA TEMPERATURA DE PONTO DE NÉVOA EM  
SOLUÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NO PREPARO  
DE EMULSÕES DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS EM  
MEIO AQUOSO**

**DIADEMA**

**2021**

**FELIPE GOMES DA SILVA**

**ESTUDO DA TEMPERATURA DE PONTO DE NÉVOA EM  
SOLUÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NO PREPARO  
DE EMULSÕES DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS EM  
MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como exigência parcial para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química, ao Instituto de  
Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas  
da Universidade Federal de São Paulo – Campus  
Diadema.

Orientador: Jose Ermirio Ferreira de Moraes

**DIADEMA**

**2021**

**Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)**

Silva, Felipe Gomes da

ESTUDO DA TEMPERATURA DE PONTO DE NÉVOA EM  
SOLUÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NO PREPARO DE  
EMULSÕES DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS EM MEIO  
AQUOSO / Felipe Gomes da Silva. – – Diadema, 2021.  
39 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia  
Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus  
Diadema, 2021.

Orientador: Jose Ermirio Ferreira de Moraes

1. Temperatura de ponto de névoa. 2. Tensoativo não iônico. 3.  
Emulsão. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,  
Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

FELIPE GOMES DA SILVA

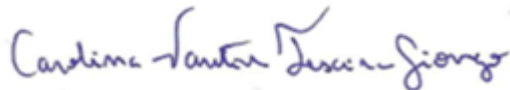
ESTUDO DA TEMPERATURA DE PONTO DE NÉVOA  
EM SOLUÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NO  
PREPARO DE EMULSÕES DE DIFERENTES MATÉRIAS  
–PRIMAS EM MEIO AQUOSO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como exigência parcial para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química, ao  
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e  
Farmacêuticas da Universidade Federal de São  
Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 23/02/2021

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes**  
**Orientador**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof.ª Dr.ª Carolina Vautier Teixeira Giongo**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Alexandre Moreira da Silva**

Diadema (SP)  
2021

## RESUMO

A temperatura de ponto de névoa (CP, *cloud point*) é um importante critério de estabilidade para produtos que possuem o tensoativo não iônico como tensoativo principal em sua formulação, como é o caso de muitos produtos denominados como “limpadores de superfície”. Diferente das outras classes de tensoativos, os não iônicos possuem uma característica de diminuir a sua solubilidade quando a temperatura do sistema aumenta, até o ponto que se torna insolúvel. A temperatura de ponto de névoa é muito sensível à adição de outros componentes ao sistema. Por exemplo, no caso dos produtos “limpadores de superfície”, a adição de fragrância tende a reduzir a temperatura de ponto de névoa. Entretanto, em diversos produtos comerciais, a temperatura de ponto de névoa não pode ser muito baixa, pois, em situações adversas, em que os produtos podem sofrer variações indesejadas de temperatura, os sistemas podem turvar, danificando os produtos. Nesse contexto, o presente projeto busca compreender as variáveis do sistema tensoativo não iônico e fragrância. Uma fragrância possui uma grande variedade de diferentes matérias-primas, evidenciando a complexidade do estudo desse problema. No presente trabalho, em uma primeira etapa, foram realizados vários experimentos da determinação da temperatura de ponto de névoa em diversos sistemas contendo apenas um aditivo de fragrância. Em uma segunda etapa, foram avaliadas as temperaturas de ponto de névoa de sistemas contendo misturas dos aditivos avaliados na primeira etapa, tornando os experimentos mais próximos da realidade de sistemas contendo fragrância. Por último, foram realizados alguns ensaios da determinação do ponto de névoa de sistemas contendo aditivos de fragrâncias com ureia e com o isopar-M, que são compostos que possuem a capacidade de aumentar a temperatura de ponto de névoa. A partir dos resultados obtidos, foi possível identificar importantes análises para auxiliar na resolução de problemas de estabilidade, como por exemplo, a identificação de matérias-primas de fragrância que possuem melhores respostas para o isopar – M, e, a independência da relação entre a solubilidade do composto com o seu potencial de decair a temperatura de ponto de névoa. Nesse caso, foi identificado que moléculas bastante hidrofílicas possuem pouco impacto no CP (*cloud point*), entretanto, moléculas hidrofóbicas não possuem um padrão, e, para esse caso, a estrutura química da molécula dita o seu impacto no CP. Logo, foi identificado estruturas químicas que favorecem o baixo decaimento do CP.

Palavras-chave: tensoativo não iônico, emulsão, temperatura de ponto de névoa.

## ABSTRACT

The cloud point (CP) is an important stability criterion for products that have the nonionic surfactant as the main surfactant in their accommodation, as is the case with many products called “surface cleaners”. Unlike other classes of surfactants, non-ionic ones have a characteristic of decreasing their solubility when the temperature of the system increases, to the point that it becomes insoluble. The mist point temperature is very sensitive to the addition of other components to the system. For example, in the case of “surface cleaners” products, the addition of fragrances tends to reduce the temperature of the fog point. However, in several commercial products, the mist point temperature cannot be very low, because, in adverse situations, in which the products may suffer undesired temperature variations, the systems can become cloudy, damaging the products. In this context, the present project seeks to understand the variables of the non-ionic surfactant system and fragrance. A fragrance has a wide variety of different raw materials, showing the complexity of studying this problem. In the present work, in a first stage, several experiments were carried out to determine the mist point temperature in several systems containing only a fragrance additive. In a second stage, they were evaluated as a mist point correction of systems containing mixtures of the additives adopted in the first stage, making the experiments closer to the reality of systems containing fragrance. However, some tests were carried out to determine the fog point of systems containing fragrance additives with urea and with isopar-M, which are compounds that have the ability to increase the fog point temperature. From the results obtained, it was possible to identify important analyzes to assist in the resolution of stability problems, such as, for example, the identification of fragrance materials that have better responses to isopar - M, and the independence of the relationship between the solubility of composed with its December potential at fog point temperature. In this case, it was identified that the very hydrophobic molecules have little impact on the CP (cloud point), however, the hydrophobic molecules do not have a pattern, and, for this case, a chemical structure of the said molecule or its impact on the CP. Therefore, structures that favor the low decay of the CP were identified.

Keyword: non-ionic surfactant, emulsion, cloud point.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
1.1 Estrutura dos capítulos e suas abordagens .....	11
1.2 Objetivos.....	11
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1 Tensoativos .....	13
2.1.1 Tensoativos aniônicos, catiônicos e anfóteros.....	13
2.1.2 Tensoativos não iônicos.....	14
2.2 Comportamento dos tensoativos em solução aquosa, formação micelar e concentração micelar crítica (CMC).....	15
2.2.1 Micelas mistas.....	16
2.3 Solubilização micelar .....	16
2.4 Temperatura de ponto de névoa .....	18
2.5 Hidrótopos e Isopar-M.....	18
2.6 Contextualização do processo de criação de uma fragrância .....	20
2.7 Contextualização bibliográfica: temperatura de ponto de névoa.....	21
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>23</b>
3.1 Seleção das matérias primas utilizadas na pesquisa .....	23
3.2 Condições e procedimentos experimentais das análises.....	24
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>26</b>
4.1 Análise de aditivos na forma individual .....	26
4.2 Análise de sistemas contendo múltiplos aditivos.....	30
4.3 Análise do efeito do isopar-M .....	32
4.4 Análise do efeito da ureia .....	34
4.5 Análise do efeito combinado entre a ureia e o isopar-M.....	36
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>38</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>
-------------------------	-----------



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de pesquisas envolvendo o uso de tensoativos tem se tornado cada vez mais importante para o desenvolvimento econômico. Uma grande gama de produtos, usados no dia a dia pela população, apresentam tensoativos, tais como: shampoos, condicionadores, detergentes, limpadores multiuso (limpadores de superfície), amaciantes, entre muitos outros. Apesar da grande importância do uso dos tensoativos para a sociedade e para a economia, observa-se historicamente que os avanços relacionados à aplicação dos tensoativos no preparo de emulsões apresentam forte base empírica, com pouca teorização dos resultados obtidos [1], [2]. Atualmente, o desenvolvimento de pesquisas de caráter experimental ainda continua sendo muito importante. Entretanto, pesquisas no sentido de entender os fenômenos da ciência dos tensoativos estão em pleno crescimento.

Uma função de extrema importância dos tensoativos, em diversos produtos industrializados, consiste na sua capacidade de promover o emulscionamento de compostos não solúveis na base do produto. Muitos dos produtos comerciais, que usam compostos tensoativos, são produtos à base de água, contendo, por exemplo, fragrâncias em sua formulação. As fragrâncias são constituídas por uma mistura de matérias-primas orgânicas capazes de conferir odores específicos e agradáveis aos produtos. Porém, tais compostos são, geralmente, moléculas de baixa polaridade, apresentando uma baixa solubilidade em água. Neste contexto, para a obtenção de sistemas homogêneos aquosos, como é o caso de muitos produtos comerciais, faz-se necessária a formação de regiões estáveis para essas moléculas, sendo utilizados as substâncias tensoativas.

As moléculas de tensoativos caracterizam-se por apresentar uma região iônica, ou de alta polaridade, além de uma região apolar [3]. Quando em meio aquoso, essas moléculas, em forma dispersa, não apresentam estabilidade no meio, em função de sua densa região apolar não possuir uma boa afinidade eletrônica com as moléculas de água. Dessa forma, para alcançar uma estrutura mais estável, as moléculas de tensoativos formam agregados (micelas) de forma a proteger a sua região apolar das moléculas de água, expondo a sua região de alta polaridade para o meio aquoso [1]. Há diversas formas que essas micelas podem assumir, como esferas, cilindros ou lamelas. No caso da forma esférica, a região da casca da esfera consegue estabelecer interações com as moléculas de água, ou seja, é uma região formada pela parte polar dos tensoativos, enquanto o interior da micela é a região que possui baixa afinidade com as moléculas de água, ou seja, a parcela apolar das moléculas de tensoativo, que é a região

responsável pela solubilização dos compostos apolares presentes nas formulações à base de água.

Não é sempre que o emulscionamento de moléculas apolares, com o uso de agentes tensoativos, ocorre de forma satisfatória. A ineficiência desse processo pode ser evidenciada pela turvação do produto, perda de solubilidade, ou, nos casos de soluções que apresentem os tensoativo não iônicos como os tensoativos principais, há outra variante, que é a análise da temperatura do ponto de névoa, um parâmetro muito importante para vários produtos industriais, como é o caso dos limpadores multiuso, por exemplo. A temperatura de ponto de névoa, que também pode ser chamada de *cloud point* (CP), consiste na temperatura que a solução de tensoativo não iônico turva após um certo aquecimento. Esse fenômeno ocorre quando a agitação molecular do meio enfraquece as forças de interações entre as moléculas de tensoativo não iônico e as moléculas de água (essa interação é mais fraca que as pontes de hidrogênio) e, normalmente, o emulscionamento de compostos realizados pelas micelas faz com que a temperatura de ponto de névoa decresça. Entretanto, em diversos produtos comerciais, a redução da temperatura de ponto de névoa não pode ser muito significativa, pois, em situações de aumento de temperatura, verificadas em condições inadequadas durante o transporte e o armazenamento, pode ocorrer o fenômeno da turvação, danificando os produtos.

Nesse contexto, o desenvolvimento da presente pesquisa tem o objetivo de contribuir para o melhor entendimento sobre as variáveis do processo de emulscionamento e do abaixamento da temperatura de ponto de névoa, em solução de tensoativo não iônico. Para tanto, foram analisados os emulsnimentos de vários sistemas contendo diversos aditivos orgânicos muito utilizados industrialmente na preparação de fragrâncias. Em uma primeira etapa, a análise desses compostos orgânicos serão realizadas de forma individual, a uma concentração total de 0,2% (% mássica) em solução de tensoativo não iônico a 1% (% mássica), empregando-se o tensoativo não iônico, o álcool laurílico com 10 etoxilações, que é largamente utilizado em formulações de produtos com a finalidade de emulscionamento, além de apresentar outras características [1]. Com os dados obtidos, pretende-se relacionar as estruturas moleculares das diferentes matérias-primas estudadas com o seu grau de insolubilidade e seu potencial de abaixamento da temperatura de ponto de névoa, buscando compreender como ocorrem as interações micelares com as matérias-primas avaliadas. Em uma segunda etapa, foi avaliado o comportamento do emulscionamento de vários sistemas, porém contendo uma mistura de dois ou mais aditivos orgânicos que apresentaram propriedades significativamente distintas na primeira etapa, com o objetivo de avaliar a ocorrência de possíveis efeitos de

interações entre esses aditivos, em relação à solubilização e à temperatura de ponto de névoa, analisando-se possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos.

Além disso, também foi estudado o impacto do isopar-M e da ureia na temperatura de ponto de névoa. O isopar-M é uma mistura comercial de alcanos, de dodecanos e de tridecanos, produzido pela empresa ExxonMobil [4]. É um fluido destilado do petróleo quase transparente e inodoro [5]. Essa mistura possui aplicações industriais, profissionais e de consumo, como solvente de processo de fabricação, usinagem de metais, formulações, agentes de limpeza e revestimentos [5]. Em empresas de fragrância é conhecido que o mesmo tem um grande potencial de aumentar a temperatura de ponto de névoa, apesar de que não há na literatura uma explicação para tal fenômeno. Logo, a sua aplicação para aumentar o CP em sistemas contendo fragrância, por exemplo, não possui uma análise prévia do sistema, ou seja, não há uma análise das matérias-primas de fragrância, e qual seria a interação com o isopar-M. Portanto, a utilização do isopar-M na intenção de aumentar o CP se dá na forma de tentativa e erro, e não há uma base de dados que sustente uma otimização da resposta do isopar-M, e nem mesmo uma base de dados que possa auxiliar um planejamento experimental. Ponderando isso, a presente pesquisa buscou realizar um exame exploratório das interações entre as matérias-primas de fragrância e o isopar-M, podendo ser utilizado como um ponto de partida para estudos mais sistemáticos das interações entre o isopar – M, o tensoativo não iônico, as matérias-primas de fragrância, e o seu efeito no CP.

Já a ureia é um hidrótopo, e é conhecido na literatura que os agentes hidrotrópicos são compostos que possuem a capacidade de aumentar a solubilidade de compostos orgânicos em meio aquoso [6], [7]. Por possuir essa propriedade, os hidrótopos são muito utilizados em formulações de produtos, sobretudo, para melhorar as relações de estabilidade do tensoativo, uma vez que o hidrótopo aumenta a solubilidade do mesmo. O aumento de solubilidade do tensoativo implica em um aumento na temperatura de ponto de névoa, ou seja, a turvação do produto, conferindo mais estabilidade ao mesmo [8]. Entre os hidrótopos mais utilizados em produtos de mercado, como limpadores de superfícies ou detergentes, temos: ureia, cumeno sulfonato de sódio, tolueno sulfonato de sódio e xileno sulfonato de sódio [8]. Apesar das propriedades dos hidrótopos apresentadas aqui serem bem conhecidas, não há um aprofundamento para a compreensão de como se dá a respostas de um hidrótopo em contato com o tensoativo não iônico e outros aditivos, como as matérias-primas de fragrância. Portanto, nessa pesquisa, há também a intenção de compreender quais são os efeitos dessas interações.

Para a melhor compreensão dos efeitos da ureia e o isopar-M em sistemas contendo matérias-primas de fragrância e tensoativo não iônico, em relação ao CP, eles foram aplicados em diversos sistemas. Esses sistemas contêm: os aditivos de fragrância, o tensoativo não iônico em estudo, e a ureia ou o isopar – M. Também foram verificado sistemas contendo ureia e isopar – M em conjunto.

### **1.1 Estrutura dos capítulos e suas abordagens**

O presente documento está dividido em cinco capítulos, da seguinte forma:

- (i) no primeiro Capítulo é introduzido o trabalho, apresentando o que será abordado no documento. Para isso, é apresentada uma visão geral sobre a importância dos tensoativos para nossa sociedade, mencionando alguns importantes conceitos e apresentando as principais variáveis de estudo do projeto, além de ressaltar o objetivo e a relevância do trabalho.
- (ii) o segundo Capítulo é destinado à revisão bibliográfica. Nesse item, serão apresentados os conceitos de relevância para o projeto, envolvendo: tensoativos, tensoativos não iônicos, micelas, interações exercidas pelas micelas e a temperatura do ponto de névoa, por exemplo.
- (iii) no terceiro Capítulo, é apresentada a metodologia da pesquisa, destacando como foram realizados os experimentos, com o objetivo de atingir os objetivos pretendidos.
- (iv) no quarto Capítulo, contempla os resultados encontrados, e as suas discussões.
- (v) o quinto Capítulo apresenta as conclusões do projeto.

### **1.2 Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo buscar um melhor entendimento sobre o emulscionamento e a temperatura de ponto de névoa em soluções aquosas contendo diversas matérias-primas orgânicas, que são muito utilizadas em fragrâncias, na presença do tensoativo não iônico álcool laurílico com 10 etoxilações. Nesse contexto, buscou-se analisar a possibilidade da ocorrência de efeitos de interações entre duas ou mais matérias-primas distintas em relação às propriedades da emulsão, com especial foco no efeito na temperatura do ponto de névoa do sistema. Também foi analisado o efeito de matérias-primas com potencial de aumentar o CP, como é o caso do isopar-M e a ureia. De forma geral, com o desenvolvimento

do projeto, buscou-se compreender a complexidade do comportamento da temperatura de ponto de névoa, com uma perspectiva de que os conhecimentos e dados experimentais gerados possam colaborar para a resolução de problemas reais, envolvendo a estabilidade de emulsões presentes em diversos produtos industriais.

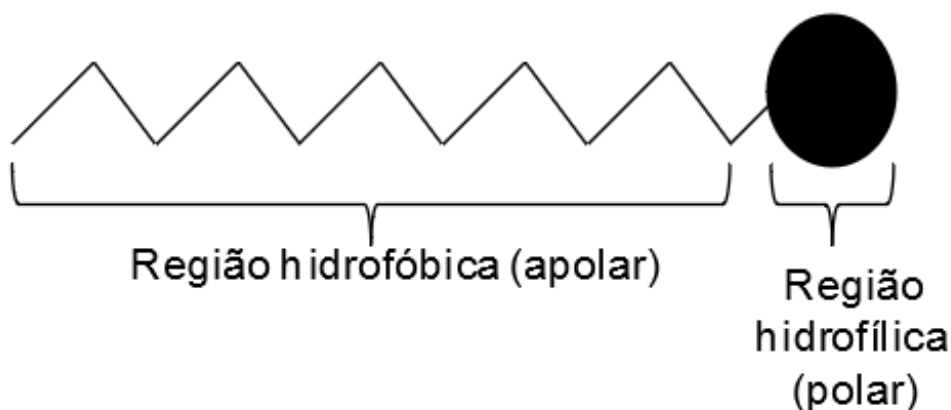
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Tensoativos

Os tensoativos, que também podem ser chamados de surfactantes, são substâncias orgânicas que possuem, simultaneamente, características polar e apolar. Dessa forma, esses tipos de compostos conseguem estabelecer interações com moléculas apolares e polares [3]. Há quatro tipos de tensoativos, classificados de acordo com sua região polar, a saber: (i) não iônicos, (ii) catiônicos, (iii) aniônicos e (iv) anfóteros.

A Figura 1 mostra uma representação genérica de um tensoativo, ressaltando a sua região polar e apolar.

**Figura 1** - Representação genérica de um tensoativo



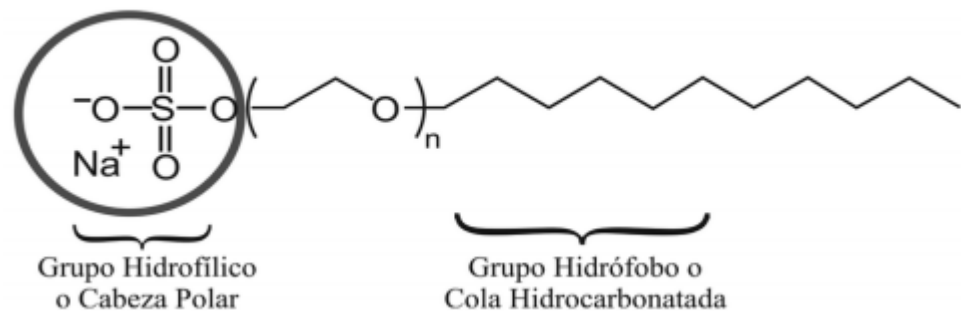
Fonte: disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/compostos-tensoativos/>>. Acesso em 22 set. 2020

#### 2.1.1 Tensoativos aniônicos, catiônicos e anfóteros

Os tensoativos aniônicos são caracterizados por apresentarem uma região iônica, ou seja, uma região de carga negativa. Essa região é proveniente de um sal dissociado em meio aquoso [2].

A Figura 2 apresenta a estrutura esquemática do lauril éter sulfato de sódio, um tensoativo classificado como aniônico.

**Figura 2** - Estrutura esquemática do lauril éter sulfato de sódio



Fonte: disponível em: < [https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estructura-esquemática-de-un-surfactante-anionico-Genapol-LRO-lauril-eter\\_fig1\\_291522012](https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estructura-esquemática-de-un-surfactante-anionico-Genapol-LRO-lauril-eter_fig1_291522012)>. Acesso em 22 set. 2020

Os tensoativos catiônicos possuem uma carga positiva na sua região iônica, proveniente de uma dissociação de íons quando em meio aquoso [2].

Os tensoativos anfóteros se comportam como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH da solução em que se encontram. Para isso, apresentam tanto a carga negativa quanto a positiva. Em meio alcalino, esse tipo de tensoativo comporta-se como um tensoativo aniônico, pois os íons hidroxila neutralizam a carga positiva do tensoativo. Semelhantemente, comporta-se como catiônico em meio ácido [1].

### 2.1.2 Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não iônicos não apresentam uma carga verdadeira, como as outras classes de tensoativos. A sua região polar é formada por uma concentração de átomos eletronegativos.

A Figura 3 apresenta o tensoativo não iônico álcool laurílico com 5 etoxilações.

**Figura 3** - álcool laurílico com 5 etoxilações



Fonte: DALVIN, 2011

Esse tipo de tensoativo pode ser formado pela reação de um composto graxo, como o álcool laurílico, com o óxido de eteno. A quantidade de moléculas de óxido de eteno adicionada na cadeia laurílica é representada pela quantidade de átomos de oxigênio com função éter na molécula apresentada na Figura 3. Quanto maior a adição de óxido de eteno, maior a solubilidade em água do tensoativo, em virtude de um maior número de átomos de oxigênio, que possui alta eletronegatividade. Entretanto, essa solubilidade é muito menor que a solubilidade dos tensoativos iônicos, já que esses estabelecem interações íon-dipolo com as moléculas de água, sendo essa interação muito mais intensa que as interações dipolo-dipolo estabelecidas entre as moléculas de água e do tensoativo não iônico [1].

## **2.2 Comportamento dos tensoativos em solução aquosa, formação micelar e concentração micelar crítica (CMC)**

Os tensoativos em baixas concentrações na solução apresentam-se como monômeros (monômero representa uma molécula de tensoativo) dispersos em água [9]. Entretanto, um monômero de tensoativo disperso em meio aquoso não é energeticamente estável, isso em virtude da sua volumosa região apolar que possui baixa afinidade eletrônica com as moléculas de água. Dessa forma, em baixa concentração, os tensoativos acumulam-se nas interfaces do meio em que se encontra, por exemplo, as interfaces líquido-gás e líquido-sólido, sendo que a parte apolar do tensoativo busca o contato com o gás ou com o sólido nas regiões de interfaces do volume em que se encontra. Essa disposição do tensoativo é uma medida de evitar o contato entre a parte apolar do tensoativo e as moléculas de água, e, ao mesmo tempo, manter o contato entre a parte polar e as moléculas de água, tornando-se assim mais estável do que quando disperso em meio aquoso [9].

À medida que a concentração de tensoativo aumenta na solução, as regiões de interfaces se tornam saturadas, ou seja, não há mais espaço físico para as moléculas de tensoativos serem adsorvidas nas interfaces [10]. A partir desse momento, inicia-se a formação de agregados de tensoativos, de forma que a região apolar dos tensoativos evitam o contato com o meio aquoso mantendo o máximo de contato entre si, formando agregados de tensoativos conhecidos como micelas [10]. A concentração em que a formação de micelas torna-se perceptível é chamada de concentração micelar crítica (CMC).

A CMC depende fortemente das relações estruturais dos tensoativos, tais como:



- i. A comparação entre dois tensoativos de mesma região polar evidencia que o aumento da cadeia carbônica, ou seja, da região apolar, diminui a CMC. Isso se deve ao fato de que o aumento da região apolar no tensoativo faz com que a sua solubilidade decresça, atuando como uma força motriz para a formação de micelas [11].
- ii. A comparação entre tensoativos de mesma região apolar mostra que tensoativos não iônicos possuem menor CMC. Esse fato se deve também a questões de solubilidade, como foi mencionado no item anterior. Como já foi explicado, os tensoativos não iônicos apresentam uma menor solubilidade em água, logo a sua CMC será menor [11].

Os tensoativos não iônicos, por apresentarem uma menor CMC, consistem na classe de tensoativos com maior potencial de solubilização de compostos apolares, pois, em uma mesma concentração, eles formam maiores quantidades de micelas, gerando uma maior quantidade de sítios de solubilização micelar.

### **2.2.1 Micelas mistas**

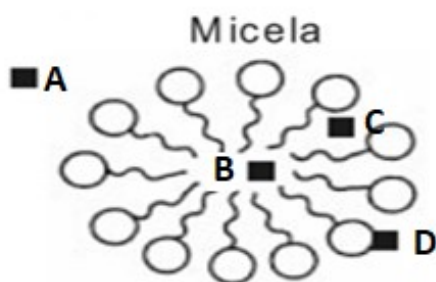
Quando em um mesmo sistema há dois diferentes tipos de tensoativos, tem-se a formação de micelas mistas. Isso evidencia que a formação micelar da micela mista possui uma menor energia de formação, logo, menor CMC. A contribuição percentual de cada tensoativo nas micelas mistas é muito variável, a depender da estrutura de cada tensoativo participante do sistema, pois a micela mais estável será aquela em que os tensoativos se encaixarem da melhor forma [1].

### **2.3 Solubilização micelar**

As micelas podem interagir de diferentes formas com os aditivos não solúveis no ambiente externo. Dentro das micelas, existem vários microambientes de solubilização, desde o núcleo da mesma, até a região de interface entre ela e o meio aquoso externo. Deste modo, a região que o aditivo será solubilizado depende fortemente do seu grau de polaridade [12].

A Figura 4 apresenta as diferentes regiões em que a solubilização micelar pode ocorrer.

**Figura 4** – representação da solubilização micelar de aditivos que apresentam diferentes propriedades (A, B, C e D)



Fonte: disponível em: < [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000100015&script=sci\\_arttext&lng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000100015&script=sci_arttext&lng=pt)>. Acessado em 26 de set.

Conforme a Figura 4, o aditivo A corresponde a um aditivo solúvel no meio aquoso. Por outro lado, o aditivo B corresponde ao aditivo apolar, tal como um óleo ou hidrocarbonetos. Devido à baixa polaridade, o aditivo apolar se concentra no núcleo da micela, pois é a região com menor densidade de carga polar [13], favorecendo a formação de microemulsões. Porém, conforme a concentração do solubilizado aumenta, a micela também cresce de tamanho, até o ponto de saturação, que é indicado pela turvação da solução. A região ocupada pelo aditivo C indica que ele é um solubilizado com regiões polares e apolares, mas não é um tensoativo em razão de sua região polar ser muito pequena, como alguns álcoois, ácidos graxos e ésteres. Esse tipo de solubilização é caracterizado por uma comicelização, ou seja, há a formação de micelas mistas organizadas com tensoativos associadas ao aditivo. Em muitos casos, a comicelização produz micelas com grande poder de solubilização. O último tipo de solubilização, apresentada na Figura 4, consiste no caso D, correspondente às situações mais atípicas, pouco corriqueiras em produtos de mercado. Essa solubilização corresponde à adição de compostos insolúveis em água e também no interior lipofílico das micelas (como as proteínas). Esses compostos adsorvem na superfície das micelas e formam estruturas estáveis em condições bastante peculiares [1], [13].

Além das possibilidades apresentadas na Figura 4, no caso dos tensoativos não iônicos, há outra forma de solubilização micelar. A região polar dos tensoativos não iônicos pode ser bastante volumosa, em virtude do alto grau de etoxilação, gerando um possível ambiente de solubilização micelar. Aparentemente, certos compostos orgânicos, como os polietilenoglicóis, podem ser sequestrados por essas cadeias hidrofílicas [1].

## 2.4 Temperatura de ponto de névoa

Na ciência dos tensoativos, é amplamente conhecido que a classe dos tensoativos não iônicos possui características distintas das outras classes [14]. Uma característica muito importante, entre as diferentes classes dos tensoativos, reside na força de atração entre as suas regiões polares e as moléculas de água, quando presentes em meio aquoso. Enquanto a carga do tensoativo iônico é intensa e concentrada, a carga do tensoativo não iônico é tênue e dispersa ao longo da cadeia carbônica [1]. Em virtude dessa fraca atração, quando a solução de tensoativo não iônico é aquecida, a alta agitação molecular do meio enfraquece as interações intermoleculares que há entre os tensoativos não iônicos e a água. Quanto mais se aquece a solução, mais moléculas de água deixam de estabilizar o tensoativo, até o ponto em que o tensoativo se torna insolúvel. Nesse momento, observa-se a formação de uma névoa, ou turvação, que consiste no tensoativo precipitado. A temperatura na qual esse fenômeno ocorre é denominada como temperatura de ponto de névoa [15].

A temperatura de ponto de névoa é muito sensível à presença de aditivos na solução, mesmo em concentrações baixas [14]. Tais aditivos afetam as propriedades e interações da micela, como por exemplo, a CMC, e o tamanho da micela [16]. Esse tipo de fenômeno foi especialmente estudado no presente trabalho. Para tanto, em uma primeira etapa, foi estudada a influência de diversos aditivos, de forma individual, na temperatura de ponto de névoa do álcool laurílico 10 vezes etoxilado. Os aditivos estudados foram bastante diversos, com o intuito de encontrar padrões em seus respectivos efeitos. Em uma segunda etapa, esses mesmos aditivos foram estudados de forma conjunta. Os dados obtidos na primeira etapa foram devidamente analisados, possibilitando realizar alguns experimentos com o objetivo de compreender como se dá a interação de mais de um aditivo na temperatura de ponto de névoa (segunda etapa). Com os resultados experimentais obtidos e com a auxílio da literatura científica, foi possível discutir sobre as interações dos aditivos estudados com as micelas.

## 2.5 Hidrótopos e Isopar-M

Uma alternativa para aumentar a temperatura de ponto de névoa em soluções de tensoativos não iônicos é a utilização de hidrótopos, também chamados de caótopos ou agentes anti-hidrofóbicos. Os hidrótopos são moléculas capazes de induzir o aumento da solubilidade de macromoléculas em meio aquoso. O aumento da solubilidade dessas macromoléculas é resultante do aumento do grau de desordem das moléculas no meio aquoso, uma vez que à

medida que as moléculas de água tornam suas interações menos organizadas e efetivas, há um aumento de moléculas de água exercendo a solvatação, ou seja, tornando as macromoléculas mais solúveis, tal fenômeno é denominado de *salting-in*. Vale ressaltar que o aumento de solubilidade do tensoativo não iônico proporciona o aumento da temperatura de ponto de névoa. No presente trabalho, aplicou-se a ureia como agente hidrótopo, uma vez que esse composto é muito utilizado em formulações de produtos da categoria de Home Care, como os limpadores de superfície ou detergentes [6], [7], [8], [17]. Portanto, é interessante saber como se dá a interações entre as matérias-primas de fragrância com a ureia, já que esse tipo de composto (hidrótopo), normalmente, está presente nas formulações.

Uma importante observação a ser feita em relação aos hidrótopos é que eles aumentam a CMC, pois, como já explicado aqui, a insolubilidade de um tensoativo age como força motriz para a formação micelar. Portanto, o hidrótopo altera a estrutura micelar e sua composição, entretanto, em alguns casos, a magnitude desse impacto não é conhecida. Sabe-se que, normalmente, uma menor CMC proporciona melhores condições de emulscionamento de compostos apolares [18], [17].

Um outro composto que também pode atuar no aumento da temperatura de ponto de névoa é o produto comercial denominado como isopar-M, que também foi avaliado no presente trabalho. Como já foi mencionado na introdução, o isopar-M consiste em mistura comercial contendo alcanos de dodecano e tridecano, sendo uma mistura muito utilizado em diversos processos industriais [4]. O fenômeno que faz com que o isopar – M aumente o CP (*cloud point*) não é esclarecido na literatura, tornando a sua aplicação para aumentar o CP pouco embasada. Portanto, no momento, não há uma base de dados ou teorização do efeito que possibilite a assertividade da utilização do isopar-M, e a otimização do mesmo.

O isopar-M é um composto inodor [5], o que é bastante vantajoso para a sua aplicação em fragrância com o intuito de melhorar condições de estabilidade, já que a sua aplicação não irá alterar o cheiro da fragrância. Porém, irá diminuir a intensidade do cheiro dela, o que não é vantajoso para o produto, já que um produto com maior poder olfativo normalmente é melhor aceito no mercado. Portanto, é interessante uma investigação de como se dá a resposta do isopar -M com os aditivos de fragrância, pois, com isso, podemos atuar não somente na relação de adicionar isopar-M na fragrância, e sim fazer uma análise da composição da fragrância, e, fazer ajustes na mesma para melhorar a resposta do isopar-M, ou seja, otimizando a sua utilização. Para isso, será feito experimentos de isopar-M em conjunto com o tensoativo e uma matéria-prima de fragrância, buscando entender o mecanismo de resposta do isopar-M. Claro que tais

experimentos são de caráter exploratórios, com a intenção de entender a complexidade do sistema, já que uma fragrância não possui apenas uma matéria-prima. Porém, é fundamental entender essa relação para poder expandir a quantidade de aditivos no sistema, ou seja, essa etapa é fundamental para um planejamento experimental mais específico, além de que, os dados que serão aqui apresentados, já podem auxiliar na resolução de problemas de estabilidade referente ao ponto de névoa.

## **2.6 Contextualização do processo de criação de uma fragrância**

A criação de uma fragrância é realizada por um perfumista, que detém os conhecimentos da harmonização de diferentes odores para a criação de um cheiro específico, de acordo com as especificações do cliente que está contratando o serviço.

Uma fragrância possui uma quantidade muito variedade de matérias-primas, podendo possuir entorno de 10 a 100 matérias-primas.

Após a escolha da fragrância para um determinado produto, é necessário a realização de alguns testes de estabilidade entre a fragrância e a respectiva base do produto. Para os produtos da classe limpadores de superfície, o teste de temperatura de ponto de névoa é fundamental, já que a base do produto normalmente é composto por água, tensoativo não iônico, em alguns casos, um hidrótopo, e a fragrância. Caso a temperatura de ponto de névoa esteja baixa, por exemplo, em torno de 40°C, quando o produto for colocado em verificação de estabilidade acima dessa temperatura, o mesmo irá turvar, ou, separar de fase. A separação de fase se dá devido a coalescência das micelas de tensoativo insolúveis [16].

Observado a situação de instabilidade entre a fragrância escolhida e o produto, é necessária ajuste na mesma, para enquadrar ela nos requisitos mínimo estabelecido pelo cliente. Nessa fase, por exemplo, que é feito testes com isopar-M na fragrância. Porém, atualmente, não há na literatura pesquisas que investiguem sistemas com o foco na resolução desse tipo de problema, e, os procedimentos atuais, são com base em roteiros de experimentos preestabelecidos, não havendo a análise da composição da fragrância para otimizar a resposta.

Como já foi mencionado aqui, no caso do isopar-M, por exemplo, a modificação da fragrância para enquadrar a mesma nos requisitos de estabilidade, normalmente, diminui o seu poder olfativo, já que é adicionado compostos que não compõem o cheiro da fragrância.

Por fim, a presente pesquisa busca fazer uma varredura inicial no que diz respeito a situações de instabilidade entre a fragrância e a base de um produto, em relação à temperatura de ponto de névoa.

## **2.7 Contextualização bibliográfica: temperatura de ponto de névoa**

Para facilitar as comparações entre os resultados encontrados e os conhecimentos literários, antes de se iniciar as discussões dos resultados, será realizado nesse subcapítulo uma apresentação e discussão dos conhecimentos literários atuais que são interessantes para a pesquisa. Avalia-se esse subcapítulo importante, sobretudo, por que os aditivos presente na pesquisa são bastante distintos dos aditivos utilizados na literatura, dificultando as correlações. Além de que sistemas contendo mais de um aditivo, além do tensoativo, é pouco explorado.

Tiren et al. [19] investigaram os efeitos de alguns álcoois e outros compostos orgânicos no CP do Triton X-100 (tensoativo não iônico). Compostos orgânicos infinitamente miscíveis em água, como os álcoois metanol, etanol e propanol, aumentam o CP. A adição desses líquidos orgânicos polares pode modificar a estrutura da água, levando à formação de um meio menos polar [20], [21], [22], [23]. Esse fator, além da adsorção do aditivo na interface micela-água, gera uma diminuição da CMC, o que representa o aumento da solubilidade da micela no meio, logo, há o aumento no CP [19]. Já compostos parcialmente solúveis em água, como os álcoois de cadeia longa (butanol, pentanol, hexanol), podem ser solubilizados nas micelas e adsorvidas na interface micela –água. Esses fatos podem justificar um crescimento da micela, logo, uma diminuição no CP [19]. A quantidade de carbono presente nas moléculas de álcoois parcialmente solúveis possui uma relação direta com o aumento da contribuição hidrofóbica que o aditivo irá impactar na micela. Um aumento da hidrofobicidade representa a diminuição da solubilidade da micela no meio aquoso, portanto, a diminuição do CP. Tais fatos mostram indícios que as razões para a turvação e o crescimento micelar são provavelmente as mesmas, pois ambos os fenômenos são determinados pelo contrapeso das interações hidrofílicas e hidrofóbicas no sistema [19],[24].

Kabir-ud-Din et al.[25] estudaram o efeito de diferentes classes de aditivos no CP, aditivos como álcoois e aminas. Assim como os resultados encontrados por Tiren et al. [19], os álcoois e aminas de cadeia longa diminuíram o CP, enquanto o mesmo permanece constante ou aumentou na presença de aditivos de cadeia curta. Os aditivos de cadeia longa, devido à sua natureza hidrofóbica, penetram na região interfacial e diminuem as repulsões eletrostática entre

os grupos polares dos tensoativos, o que compacta os tensoativos e a micela [25]. Isso diminui a hidratação das micelas, logo diminui o CP. Kabir-ud-Din também fizeram uma comparação entre o efeito da pentilamina e pentanol. Foi observado que a pentilamina se comportou como aditivo de cadeia curta, aumentando o CP, enquanto o pentanol diminuiu o CP. O grupo  $-NH_2$  é mais hidrofílico do que o grupo  $-OH$ , e sua forma protonada ( $-NH_3^+$ ) é dominante em relação ao efeito da sua cadeia alquílica [25].

Rakshit estudou as propriedades do tensoativo não iônico poli[oxietileno (10)] éter laurílico (C12E10) na presença de aminoácidos. Nessa pesquisa, quanto ao CP, o autor cita que aditivos hidrofílicos provavelmente diminui a quantidade de água disponível para ser associado ao C12E10. E que os aditivos que são solubilizados no manto POE (região polar do tensoativo), também diminui o CP, pois esses aditivos altamente hidrofílicos interagem com as moléculas de água, liberando essas moléculas de sua interação com a micela. Sendo que essa foi a justificativa para o pequeno declínio do CP na presença de glicina e alanina [26].

Mahajan et al. [27] pesquisou o efeito dos etilenoglicóis no CP do tensoativo não iônico TX – 100. Os etilenoglicóis (trietilenoglicol, dietilenoglicol, etilenoglicol), todos aumentaram o CP, na ordem: trietilenoglicol > dietilenoglicol > etilenoglicol. Por meio da associação molecular dessas moléculas com o tensoativo, os glicóis evitam a auto – agregação das micelas, e, o aumento da cadeia de óxido de etileno nas moléculas provoca um aumento da associação, o que explica o maior aumento do CP para o trietilenoglicol.

Da Silva e Loh et al. estudaram o CP do Brij 30 e Renex 80 na presença de nicotinamida e uréia (hidrótopos). Eles observaram um aumento do CP para ambos. Os autores argumentaram que tais aditivos possuem o seu efeito na região externa a estrutura micelar, ou seja, está afetando o ambiente micelar [28]. Portanto, deve estar ocorrendo o fenômeno de *salting-in*. Há também os indícios que a ureia pode afetar a solução micelar de duas maneiras: diretamente ao interagir com as micelas, ou indiretamente ao afetar a estrutura da água. Para alguns sistemas em baixas concentrações, a ureia se comporta como quebrador da estrutura da água (*salting-in*), enquanto que em concentrações mais altas esses compostos começam a se solubilizar nas micelas, o que diminui o CP [29].

### 3 METODOLOGIA

Para a obtenção dos objetivos pretendidos no presente trabalho, envolvendo o estudo do emulsionamento de diferentes sistemas e a determinação da temperatura do ponto de névoa, em soluções contendo álcool laurílico com 10 etoxilações, como tensoativos não iônicos, foram realizadas, basicamente, duas etapas, sendo que os resultados obtidos na primeira etapa foram determinantes para a etapa posterior.

Na primeira etapa, foram emulsionados, individualmente, diversos aditivos orgânicos em solução de tensoativo não iônico, avaliando-se, ao longo do tempo dos ensaios, a presença de insolubilidade ou turvação e a determinação da temperatura de ponto de névoa, para cada molécula orgânica emulsionada. Nessa fase, foram avaliados 40 aditivos orgânicos, muito utilizados em fragrâncias.

Em uma segunda etapa, foi estudado o emulsionamento de sistemas contendo misturas de alguns dos aditivos orgânicos avaliados na primeira etapa, com o intuito de estudar as suas possíveis interações. O critério da escolha dos aditivos orgânicos, avaliados na segunda etapa, foi baseado nos resultados experimentais obtidos na primeira etapa e nos dados da literatura científica, sendo preparadas misturas contendo aditivos orgânicos que apresentaram efeitos distintos, individualmente, nas soluções contendo o tensoativo não iônico aplicado no presente trabalho. Além disso, também foram avaliados os efeitos da aplicação do produto comercial isopar-M e da ureia, em diversos sistemas contendo alguns dos aditivos orgânicos usados na primeira etapa.

#### 3.1 Seleção das matérias primas utilizadas na pesquisa

Em todos os experimentos realizados, aplicou-se, como agente tensoativo não iônico, o álcool laurílico com 10 etoxilações.

Para o preparo de todos os sistemas avaliados, utilizou-se água purificada proveniente de um sistema de osmose reversa.

Em relação aos aditivos orgânicos estudados, os mesmos foram selecionados em função da sua aplicação em diversos produtos industriais, apresentando, como já comentado, uma grande variedade de estruturas químicas distintas. O estudo do emulsionamento desses diversos compostos orgânicos teve como objetivo gerar uma importante base de dados de largo espectro,



buscando relacionar os comportamentos observados em função das diferentes estruturas moleculares dos aditivos avaliados.

As matérias-primas de fragrância em estudo estão no quadro 1, sendo apresentado o seu nome comercial, e a sua estrutura química. Vale ressaltar que não há nenhum dado na literatura referente a essas matérias-primas no que diz respeito a temperatura de ponto de névoa. Logo, a escolha das matérias-primas foram com base na justificativa de obter uma grande variedade de moléculas em questão estrutural.

**Quadro 1** - Matérias - primas de fragrância utilizadas na presente pesquisa

Nome do aditivo	Estrutura química	Nome do aditivo	Estrutura química	Nome do aditivo	Estrutura química	Nome do aditivo	Estrutura química
Ethyl acetate		Osyrol		Aphermate		Bourgeonal	
Ethyl methyl -2-butyrate		Dodecalactone delta		Orivone		Ethyl linalool	
Hexenol - 3 - cis		Celery ketone		Ambrinol 95		Nerolidol synthetic	
Bicyclo nonalactone		Hexyl acetate		Ethylene brassylate		Sandalore extra	
Diethyl citrate		Prunolide		Geranyl acetone		Citronellol laevo	
Pinene beta		Dimethyl phenyl ethyl carbinol		Dodecenal		Ebanol	
Phenyl ethyl alcohol		Benzyl propionate		Florhydral		Ambrettolide	
Methyl benzoate		Hedione		Decalactone gamma		Frutonile	
Pinene alpha		Vertefix coeur		Mefrosol		Veloutone	
Geranodyle		Citronellyl acetate					
Methyl dianthilis		Myraldyl acetate					

Por fim, também foi estudada a aplicação da ureia e do produto comercial isopar-M em relação ao efeito causado, por esses compostos, na temperatura do ponto de névoa em alguns dos aditivos orgânicos avaliados na primeira etapa do presente trabalho.

### 3.2 Condições e procedimentos experimentais das análises

Na primeira etapa, que consistiu na avaliação, de forma individual, de cada um dos aditivos orgânicos escolhidos para o desenvolvimento deste trabalho, sendo emulsionado 0,2% (% mássica) do aditivo em uma solução aquosa contendo 1% (% mássica) do álcool laurílico com 10 etoxilações (tensoativo não iônico).

Já, na segunda etapa, na avaliação do comportamento de sistemas contendo misturas de dois ou mais aditivos orgânicos distintos e com comportamentos diversos, a concentração de tensoativo não iônico foi a mesma usada na primeira etapa (1%). Porém, as concentrações dos aditivos orgânicos avaliados variaram dependendo do ensaio realizado. Como a escolha dos valores das concentrações dos aditivos orgânicos dependeram dos resultados obtidos na primeira etapa, os valores e as justificativas dessas escolhas serão apresentadas no capítulo Resultados e discussões.

Para a preparação das soluções, inicialmente, as quantidades desejadas do tensoativo e dos aditivos orgânicos eram devidamente aferidas com o uso de uma balança analítica. Em seguida, os compostos eram colocados em um béquer de 50 mL.

Os sistemas preparados eram então colocados em um agitador magnético dotado com um sistema de aquecimento, realizando-se, à temperatura ambiente, uma mistura vigorosa por 5 minutos. Essa etapa é denominada como uma pré-mistura entre o componente a ser emulsionado e o tensoativo, sendo muito importante para a eficiência da emulsão.

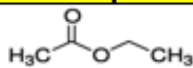

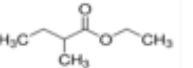

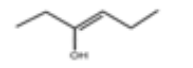
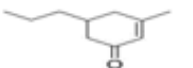
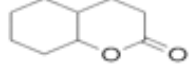
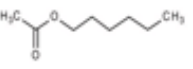
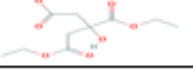

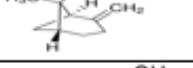
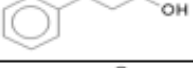

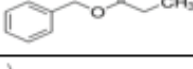
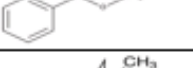
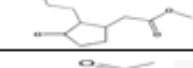
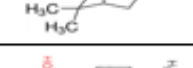


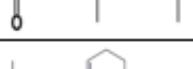
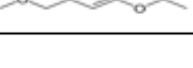
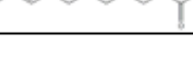
Após a realização da etapa de pré-mistura, era adicionada, ao sistema, a quantidade de água desejada, que era quantificada com o uso de uma balança analítica. Em seguida, a solução resultante era agitada, de forma vigorosa, por mais 5 minutos. Após isso, o sistema era colocado em repouso por 5 minutos, com o objetivo de observar, por inspeção visual, uma possível ocorrência de turvação ou de insolubilidade. Quando o sistema não apresentava turvação, o sistema era então aquecido, vagarosamente, até que fosse observada, de forma visual, a desestabilização da emulsão, caracterizado pelo surgimento da névoa, sendo anotada a temperatura em que esse fenômeno era verificado, consistindo na temperatura de ponto de névoa, finalizando o ensaio experimental.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

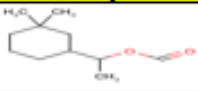
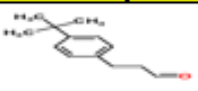
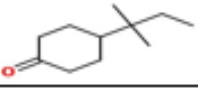
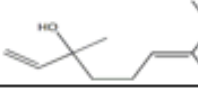
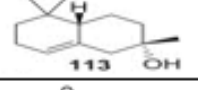
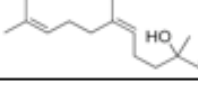
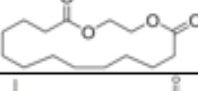
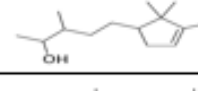
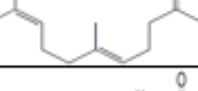

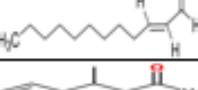
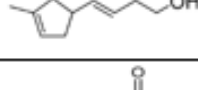


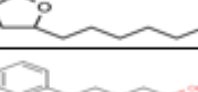
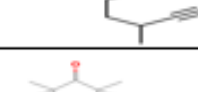
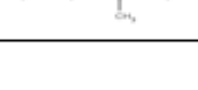

### 4.1 Análise de aditivos na forma individual

Os Quadros 2 e 3 apresentam as temperaturas de ponto de névoa referentes aos sistemas contendo, de forma individual, os aditivos orgânicos estudados, apresentando o nome de cada aditivo e a sua estrutura química. Nesse primeiro conjunto de ensaios, utilizou-se as mesmas concentrações do tensoativo (álcool laurílico com 10 etoxilações), cerca de 1% em massa, e do aditivo orgânico, cerca de 0,2% em massa. Vale ressaltar que todos os aditivos avaliados são compostos utilizados em fragrâncias. Outro dado importante, para melhor compreensão e análise dos dados apresentados nos Quadros 2 e 3, é o ponto de névoa do tensoativo álcool laurílico com 10 etoxilações sem nenhum aditivo, que também foi determinado experimentalmente, obtendo-se 87°C.

**Quadro 2** - Dados do CP para os aditivos na forma individual (1ª parte)

Nome do aditivo	CP (°C)	Estrutura química	Nome do aditivo	CP (°C)	Estrutura química
Ethyl acetate	86		Osyrol	76	
Ethyl methyl-2-butyrate	86		Dodecalactone delta	72	
Hexenol-3-cis	84		Celery ketone	72	
Bicyclo nonalactone	84		Hexyl acetate	71	
Diethyl citrate	83		Prunolide	71	
Pinene beta	83		Dimethyl phenyl ethyl carbinol	67	
Phenyl ethyl alcohol	79		Benzyl propionate	63	
Methyl benzoate	79		Hedione	61	
Pinene alpha	79		Vertefix coeur	61	
Geranodyle	78		Citronellyl acetate	60	
Methyl diantilis	76		Myraldyl acetate	60	

**Quadro 3** - Dados do CP para os aditivos na forma individual (2ª parte)

Nome do aditivo	CP (°C)	Estrutura química	Nome do aditivo	CP (°C)	Estrutura química
Aphermate	58		Bourgeonal	48	
Orivone	58		Ethyl linalool	47	
Ambrinol 95	57		Nerolidol synthetic	37	
Ethylene brassylate	57		Sandalore extra	36	
Geranyl acetone	55		Citronellol laevo	35	
Dodecenal	55		Ebanol	32	
Florhydral	51		Ambrettolide	20	
Decalactone gamma	50		Frutonile	20	
Mefrosol	48		Veloutone	20	

Como foi mencionado no capítulo Metodologia, o critério de escolha de tais aditivos foi obter dados de temperatura de ponto de névoa de uma grande variedade de moléculas com características distintas em sua maioria, e, quando possível, algumas de estruturas químicas semelhantes, com o objetivo de analisar quais características das moléculas poderiam afetar a temperatura de ponto de névoa.

As análises de apenas um aditivo na solução contendo o tensoativo não iônico são os tipos de sistemas mais encontrados na literatura. Entretanto, os aditivos não são os mesmos, em particular, tais aditivos apresentados nos Quadros 2 e 3, não possuem estudos na literatura referente a temperatura de ponto de névoa. Como foi apresentado na Contextualização bibliográfica, muito dos compostos mostrados nos Quadros 2 e 3 possuem uma complexidade estrutural bastante distinta dos aditivos utilizados na literatura. Obviamente que a literatura não possui um objetivo específico para a interação de uma fragrância com as micelas.

Assim como os resultados apresentados por Rakshit [26], imagina-se que os compostos de maior ponto de névoa apresentado no Quadro 2, como *ethyl acetate*, *ethyl methyl-2-butyrate*,

*hexenol-3-cis*, são compostos hidrofílicos que estão sendo emulsionados no manto POE, e possuem o efeito de pequeno declínio no CP. Há a hipótese que compostos como *diethyl citrate*, *phenyl ethyl alcohol*, *methyl diantilis*, que tiveram um efeito de decaimento do CP ligeiramente maior que os três primeiros compostos, também estão sendo emulsionados no manto POE, isso em virtude de testes de solubilidade que foram feitas nesses aditivos, em que os mesmos se mostraram solúveis nas condições de concentrações dos experimentos, na ausência do tensoativo, evidenciando que são compostos hidrofílicos, porém, por serem compostos mais volumosos que os três primeiros compostos do Quadro 2, geram um maior crescimento micelar, o que implica em um maior efeito para o CP [19],[24].

A solubilidade relativa em água das moléculas é uma possível característica que pode direcionar as análises, como foi apresentado acima. Porém, conforme os dados experimentais obtidos, não foi observada uma relação direta. Por exemplo, os experimentos mostraram que as moléculas com maior grau de solubilidade em água, como o *ethyl acetate*, o *ethyl methyl-2-butyrate*, o *hexenol- 3-cis*, o *diethyl citrate*, o *phenyl ethyl alcohol* e o *methyl diantilis*, que são moléculas solúveis em água na concentração dos experimentos (0,2%), tendem a gerar uma temperatura de ponto de névoa mais elevada. Entretanto, moléculas com solubilidade relativa baixa não apresentaram um padrão de comportamento, podendo tanto ser uma molécula de baixo ponto de névoa, como por exemplo, o caso do *ebanol* (CP = 32°C) e *ambrettolide* (CP = 20°C), quanto uma molécula de alto ponto de névoa, como é o caso do *pinene beta* (CP = 83°C) e *pinene alpha* (CP = 79°C). Essa análise reforça a importância estérica da molécula de aditivo em relação à micela. No caso do *pinene alpha* e *beta*, supõe-se que essas moléculas se concentram no centro da micela, na região mais apolar da mesma, em contato íntimo com as caudas apolares dos tensoativos, não apresentando resistência eletrônica significativa para tal contato, além de serem moléculas relativamente pequenas. Tudo isso colabora para a micela não variar muito de tamanho quando estiver emulsionando essas moléculas, mantendo uma boa estabilidade em relação à micela original sem aditivo, logo, a temperatura de ponto de névoa sofre pouca influência. Enquanto as moléculas de *ebanol* e *ambrettolide*, que também possuem baixa solubilidade relativa, apresentaram baixos valores de CP, fato que pode ser explicado pela acomodação estérica dessas moléculas, que geram muito mais impacto para a micela. Essa hipótese poderia ser explicada pelos volumes dessas moléculas serem consideravelmente maiores que os volumes das moléculas de *pinene alpha* e *beta*, gerando um aumento da micela [19], [24]. Além disso, os átomos de oxigênio presentes no *ebanol* e no *ambrettolide*, por serem eletronegativos, podem provocar uma maior dificuldade estérica para acomodar essas

moléculas no centro da micela, tornando a micela menos eficiente na solvatação das moléculas de água.

Tiren et al. [19] apresentaram que há uma relação direta entre a quantidade de carbono na molécula de álcool e o efeito no CP, no sentido que de quanto maior a quantidade de carbono na molécula, maior será a sua contribuição hidrofóbica para micela, ou seja, maior será o declínio para o CP. Tal argumento não foi observado com consistência, quando comparado duas moléculas de mesma função orgânica. Por exemplo, a comparação entre *citronellyl acetate* e *myraldyl acetate*, onde a primeira molécula possui 11 carbonos e a segunda possui 15 carbonos, e possuem o mesmo efeito no CP. Isso demonstra que tal correlação não é muito assertiva para os compostos aqui apresentados, já que os mesmos possuem características bastante variadas e particulares, tornando assim, a particularidade estérica de acomodação do composto na micela um fator de extrema importância. Isso fica ainda mais evidente quando comparamos o *decalactone gamma* (CP = 50°C) e *dodecalactone delta* (CP = 72°C), onde o *decalactone gamma* possui uma estrutura muito semelhante a estrutura do *dodecalactone delta*, e o *decalactone gamma* possui uma quantidade menor de carbono, entretanto, o seu efeito no CP é muito maior. Por último, a comparação entre *orivone* e *vertéfix coeur* segue a mesma lógica da comparação do *decalactone gamma* e *dodecalactone delta*, reforçando a análise.

Já as moléculas *ambrettolide*, *ethylene brassylate*, e *bicyclo nonalactone*, pode-se supor que ocorra uma tendência na relação molar entre o oxigênio e o carbono presente na molécula, ou seja, quanto maior a razão de oxigênio/carbono, pode ocorrer uma tendência para que essa molécula apresente um maior CP, sendo essa uma lógica semelhante ao que foi proposto por Tiren [19].

Por fim, pensando no suporte de resolução de problemas de temperatura de ponto de névoa ocasionado por uma fragrância, a literatura consegue direcionar algumas análises para o caso de apenas um aditivo, principalmente no caso dos aditivos de maior CP. Porém, para os outros aditivos é necessário muita cautela. Entretanto, os sistemas com apenas um aditivo não traduz bem a dinâmica do problema, sendo assim, a seguir será apresentado os sistemas contendo mais de um aditivo.

## 4.2 Análise de sistemas contendo múltiplos aditivos

A realização de estudos experimentais da determinação da temperatura de ponto de névoa para sistemas contendo mais de um aditivo, além do tensoativo, envolve um tema de pesquisa atual e de grande relevância científica e tecnológica. Na literatura há diversas pesquisas sobre a temperatura de ponto de névoa, porém, sempre buscando simplificar o sistema, ou seja, contendo apenas um aditivo. Entretanto, no presente trabalho, buscou-se avaliar o comportamento de sistemas multicomponentes, com o objetivo particular de gerar uma biblioteca de dados experimentais para auxiliar na compreensão do comportamento de sistemas reais contendo fragrâncias e tensoativos não iônicos.

O Quadro 4 apresenta os dados experimentais para os ensaios contendo dois aditivos, sendo apresentados quais compostos foram utilizados em cada sistema, indicado por composto A e B, as concentrações de A e B, o CP de A e B individual na concentração de 0,2% (concentração mássica), que estão representados por CP.A e CP.B, respectivamente, além do CP observado para cada um dos sistemas estudados. Todos os sistemas apresentaram uma concentração de 1% (em massa) do tensoativo não iônico.

**Quadro 4** – Determinação dos valores do CP para sistemas contendo dois aditivos

Sistema	Aditivo A	Aditivo B	Concentração mássica (%) de A/B/A+B	CP A/B a 0,2% (°C)	CP do sistema (°C)
1	Methyl diantilis	Phenyl Ethyl alcohol	A = 0,1% / B = 0,1% / A + B = 0,2%	CP.A = 76 / CP.B = 79	81
2	Ebanol	Phenyl Ethyl alcohol	A = 0,1% / B = 0,1% / A + B = 0,2%	CP.A = 32 / CP.B = 79	60
3	Ebanol	Methyl diantilis	A = 0,1% / B = 0,1% / A + B = 0,2%	CP.A = 32 / CP.B = 76	58
4	Ebanol	Phenyl Ethyl alcohol	A = 0,2% / B = 0,2% / A + B = 0,4%	CP.A = 32 / CP.B = 79	35
5	Methyl diantilis	Phenyl Ethyl alcohol	A = 0,2% / B = 0,2% / A + B = 0,4%	CP.A = 76 / CP.B = 79	77

Conforme o Quadro 4, os resultados obtidos nos sistemas 1 e 5 sugeriram que moléculas de alto CP apresentaram uma maior resistência em variar seu CP quando a sua concentração foi alterada. Por exemplo, o CP do *ebanol* na concentração de 0,1% foi medido, resultando em 60°C, ou seja, quando duplicou-se a concentração de *ebanol*, observou-se uma variação de 28°C no seu CP. Enquanto que para o sistema 1 e 5, quando dobrou-se a concentração dos compostos de alto ponto de névoa de 0,2% para 0,4%, obtemos uma variação de apenas 4°C, ou seja, a sensibilidade da variação de concentração do composto em relação ao CP é muito maior para compostos de baixo CP.

Também cabe a hipótese que para o caso de uma mistura de dois compostos, sendo um de baixo CP (em torno de 35°C) e um de alto CP (acima de 75°C), o decaimento da temperatura de ponto de névoa é dominado pelo efeito do composto de baixo CP. Isso fica evidente quando

se observa o sistema 2 e 3, em que os CP resultantes foram 60°C e 58°C, respectivamente, sendo que o CP do *ebanol* a 0,1% foi medido como 60°C.

Para o sistema 4, observou-se que o aumento do CP em relação ao *ebanol* está dentro do erro da medida do *ebanol*, ou seja, o *phenyl ethyl alcohol* não atuou como um composto que pudesse aumentar a temperatura de ponto de névoa do sistema. Portanto, o *phenyl ethyl alcohol* e o *methyl diantilis* não apresentaram um efeito significativo no CP em relação aos sistemas contendo *ebanol* nas concentrações adotadas.

O Quadro 5 apresenta os resultados experimentais obtidos para sistemas contendo três aditivos, de forma similar aos dados apresentados no Quadro 4. Nesses ensaios, cada aditivo apresentou uma concentração de 0,2%, ou seja, a concentração final da soma dos aditivos resultou em 0,6%. A concentração de tensoativo foi mantida em 1%.

**Quadro 5** - Determinação dos valores do CP para sistemas contendo três aditivos

Concentração individual de cada aditivo no sistema é 0,2% (concentração mássica)					
Sistema	Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C	CP A/B/C a 0,2% (°C)	CP do sistema (°C)
1	Methyl diantilis	Ebanol	Phenyl Ethyl alcohol	CP.A = 76 / CP.B = 32 / CP.C = 79	28
2	Pinene beta	Ebanol	Pinene alpha	CP.A = 83 / CP.B = 32 / CP.C = 79	37
3	Methyl diantilis	Florhydral	Phenyl Ethyl alcohol	CP.A = 76 / CP.B = 51 / CP.C = 79	Turvo ambiente
4	Methyl diantilis	Sandalore extra	Phenyl Ethyl alcohol	CP.A = 76 / CP.B = 36 / CP.C = 79	36
5	Pinene beta	Orivone	Pinene alpha	CP.A = 83 / CP.B = 58 / CP.C = 79	69
6	Pinene beta	Florhydral	Pinene alpha	CP.A = 83 / CP.B = 51 / CP.C = 79	Turvo ambiente
7	Pinene beta	Methyl diantilis	Pinene alpha	CP.A = 83 / CP.B = 76 / CP.C = 79	63

Para a escolha das condições experimentais para a preparação dos sistemas apresentados no Quadro 5, adotou-se por usar dois compostos de alto CP em cada sistema, por exemplo, o par *pinene beta* e *pinene alpha*, e o par *methyl diantilis* e *phenyl ethyl alcohol*, alterando-se o terceiro aditivo com relação ao seu impacto no CP. Como podemos observar, conforme o Quadro 4, para esse terceiro componente, foram escolhidos aditivos que apresentaram baixos valores de CP (como o *ebanol* e o *sandalore extra*), moderado valor de CP (como o *flohrydral* e o *orivone*) e altos valores de CP (como o *pinene beta* e o *pinene alpha*). No sistema 7, em particular, foram utilizados apenas aditivos com altos valores de CP.

Conforme os dados apresentados no Quadro 5, comparando-se os sistemas 2 e 6 e os sistemas 1 e 3, pode-se observar a importância do local em que as moléculas são emulsionadas, além do efeito estérico, que, nesses casos, mostrou-se mais importante que o potencial que cada aditivo possui em reduzir o CP de forma individual, já que o *ebanol* apresenta um CP de 32°C e o *flohrydral* um CP de 51°C. Os sistemas contendo *ebanol* apresentaram valores de CP iguais a 28°C (sistema 1) e 37°C (sistema 2). Analisando-se os sistemas contendo *flohrydral*, foi



observado que os mesmos ficaram turvos à temperatura ambiente. Nesse contexto, observa-se que, para obter maiores valores de CP, não é sempre necessário diminuir a concentração dos compostos de baixo CP. Para explicar tais fenômenos, pode-se supor que ocorra uma relação de saturação dos sítios de emulscionamento nas micelas, causando um aumento das mesmas até o ponto em que o sistema turva. Todos esses fatores estão relacionados com questões estéricas e com a localidade de emulscionamento das moléculas, ou seja, por exemplo, o local de emulscionamento do *flohrydral* não promoveu as interações com os outros aditivos, quando comparado ao *ebanol*. Analisando-se o sistema 4, em que foi utilizado o *sandalore extra*, que é um composto com efeito semelhante ao do *ebanol*, observou-se um comportamento semelhante do sistema com *ebanol*, reforçando as hipóteses propostas. Observando-se os sistemas 5 e 7, pode-se constatar, novamente, a importância das questões estéricas em detrimento ao efeito individual causado pelo aditivo na redução do CP.

De forma geral, com os resultados obtidos nos sistemas multicomponentes, pode-se concluir que seria necessária uma maior quantidade de dados experimentais para uma análise mais detalhada e aprofundada. Conforme os dados obtidos, não foi observada uma relação direta entre o CP resultante de um sistema multicomponente com os valores dos CP individuais de cada componente e a composição percentual do sistema (frações mássicas de cada componente). Entretanto, é possível que haja uma tendência indireta entre o CP dos aditivos e o CP do sistema, ou seja, compostos de mesmo CP do *flohrydral*, com estrutura química parecida, siga uma resposta semelhante.

Por fim, é interessante saber quais aditivos tem o efeito de diminuir muito o CP em um determinado sistema, e não só saber o seu efeito de forma individual. Por exemplo, caso a fragrância contenha *flohrydral* em sua composição, e seja necessário aumentar o CP, um teste diminuindo a concentração de *flohrydral* é interessante, com base nos dados aqui apresentados.

#### 4.3 Análise do efeito do isopar-M

O Quadro 6 apresenta os resultados obtidos nos experimentos realizados com o uso do isopar-M. Nesse conjunto de ensaios, em cada sistema, utilizou-se o tensoativo não iônico álcool laurílico com 10 etoxilações com uma concentração de 1% (em massa). Além disso, foram avaliados diferentes aditivos orgânicos, porém, sempre de forma individual e na presença de uma quantidade pré-determinada do produto isopar-M. Em relação aos aditivos selecionados para essa etapa, tem-se o *ebanol* como aditivo de menor CP, o *nerolidol* e o *sandalore extra*

com CP ligeiramente maior que o do *ebanol*, o *phenyl ethyl alcohol* e o *methyl diantilis* apresentando maiores valores de CP, e o *orivone* e o *flohydral* com valores moderados de CP. Ademais, deve-se destacar os sistemas 20, 21 e 22 que foram avaliados na ausência de aditivos orgânicos.

**Quadro 6** - Determinação dos valores do CP para sistemas com um aditivo e isopar-M

Sistema	Aditivo A	Quantidade de isopar M (g)	Concentração mássica (%) de A	CP A (°C)	CP do sistema (°C)
1	Ebanol	0,05	0,2	32	50
2	Ebanol	0,06	0,2	32	53
3	Ebanol	0,07	0,2	32	57
4	Ebanol	0,08	0,2	32	57
5	Ebanol	0,09	0,2	32	60
6	Flohydral	0,05	0,2	51	57
7	Flohydral	0,07	0,2	51	Turvo ambiente
8	Flohydral	0,09	0,2	51	Turvo ambiente
9	Orivone	0,05	0,2	58	Turvo ambiente
10	Orivone	0,07	0,2	58	Turvo ambiente
11	Orivone	0,09	0,2	58	Turvo ambiente
12	Sandalore extra	0,05	0,2	36	Turvo ambiente
13	Sandalore extra	0,07	0,2	36	Turvo ambiente
14	Nerolidol	0,05	0,2	37	52
15	Nerolidol	0,07	0,2	37	Turvo ambiente
16	Phenyl ethyl alcool	0,07	0,2	79	Turvo ambiente
17	Methyl Diantilis	0,05	1,52	34	Turvo ambiente
18	Methyl Diantilis	0,07	1,52	34	Turvo ambiente
19	Methyl Diantilis	0,09	1,52	34	Turvo ambiente
20	Sem aditivo	0,05	0	-	85
21	Sem aditivo	0,08	0	-	Turvo ambiente
22	Sem aditivo	0,1	0	-	Turvo ambiente

Analisando os resultados apresentados no Quadro 6, no caso dos sistemas 1 até 5, com o uso do ebanol como aditivo, o isopar-M apresentou um significativo efeito no aumento do CP, considerando todas as concentrações avaliadas de isopar-M. Porém, esse fenômeno não foi observado nos outros sistemas. Nos outros casos em que também foi observado o aumento do CP (sistemas 6, 14 e 20), pode-se verificar que esses sistemas apresentaram a menor quantidade de isopar-M estudada (0,05 g). De forma geral, os resultados obtidos apontam para a importância do efeito estérico dos aditivos na micela, sendo que, no caso do isopar-M, observa-se que uma pequena variação da estrutura molecular do aditivo, como é o caso do *sandalore extra* e *ebanol*, causou uma variação significativa na resposta do sistema estudado.

Os sistemas que apresentaram os aditivos de maiores valores de CP (sistemas 16 até 19), de forma geral, não apresentaram bons resultados. Os sistemas contendo o *methyl diantilis*, em particular, foram preparados com concentrações maiores que os demais sistemas, com o objetivo de reduzir o CP do *methyl diantilis* para próximo do CP do *ebanol*, para reforçar a independência do valor numérico do CP individual do aditivo na resposta do isopar – M. Ou seja, o *methyl diantilis*, que provavelmente está sendo emulsionado no manto POE, apresentou

uma resposta ruim em todas concentrações de isopar-M, quando a uma concentração de 1,52%, que resulta em um CP igual a 34°C, sendo esse o mesmo CP do *ebanol*, que possui uma boa resposta ao isopar-M. Logo, acredita-se que compostos que são emulsionado no manto POE não possuem uma boa resposta para o isopar-M em uma ampla faixa de concentração, pois, no sistema 16, o *phenyl ethyl alcohol*, que é um composto com interações semelhante ao do methyl diantilis, não obteve uma boa resposta em concentração de 0,2%.

Os sistemas 20 até 22, avaliados com o uso do isopar-M, na ausência de aditivo orgânico, apresentaram resultados interessantes. Observou-se que o sistema 20 (contendo 0,05 g de isopar-M) o CP obtido foi igual a 85°C, porém, em concentrações maiores do isopar-M, os sistemas turvaram (sistemas 21 e 22). É difícil estipular qual seria essa interação que proporciona essa reação: em um sistema contendo *ebanol*, que diminui o CP, o isopar-M aumenta o mesmo, entretanto, a mesma concentração de isopar-M na forma isolada, ele diminui o CP, ou seja, a atuação do isopar-M é muito sensível a qualquer variação do sistema.

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que, para futuros experimentos, a concentração de isopar-M pode ser reduzida, pois os maiores valores de CP foram observados nas concentrações mais baixas do isopar-M. Além disso, considerando a composição de fragrâncias reais, o isopar-M é um composto que normalmente encarece a fragrância, além de diminuir o poder olfativo da mesma, como foi mencionado na revisão bibliográfica, sendo esse um conhecimento adquirido com a vivência em indústria de fragrância.

Por fim, como o isopar-M consiste em uma mistura de alcanos de dodecano e tridecano, pode-se supor que o mesmo se concentre na região mais interna da micela, ou seja, na região apolar [1]. Entretanto, no presente trabalho, não foi possível entender o motivo que explique o efeito do isopar-M no aumento do CP, fazendo-se necessário um estudo mais detalhado e focado no caso do isopar-M. Porém, os dados aqui apresentados podem direcionar possíveis testes de resolução de problemas de estabilidade no CP. Como por exemplo, aumentar a concentração do *ebanol* de uma determinada fragrância, e adicionar o isopar-M, dessa forma, tentando otimizar a resposta do isopar-M.

#### 4.4 Análise do efeito da ureia

Como já foi comentado no capítulo Revisão Bibliográfica, a ureia é um agente hidrótopo, possuindo a propriedade de aumentar a solubilidade em água de macromoléculas,

como é o caso dos tensoativos não iônicos. Dessa forma, foram realizados alguns experimentos com o objetivo de avaliar o efeito da ureia no emulscionamento de determinados aditivos orgânicos.

O Quadro 7 apresenta os resultados de sistemas estudados contendo um determinado aditivo na presença da ureia. Nessa série de experimentos, a concentração adotada da ureia foi na mesma ordem de grandeza dos valores presentes em produtos de mercado na categoria de *Home Care*. Todas as concentrações, tanto de ureia, quanto dos aditivos, estão em concentração mássica.

**Quadro 7** - Determinação dos valores do CP para sistemas com um aditivo e ureia

Sistema	Aditivo A	Concentração mássica de ureia (%)	Concentração mássica (%) de A	CP A (°C)	CP do sistema (°C)
1	Ebanol	0,5	0,2	32	39
2	Ebanol	1	0,2	32	44
3	Ebanol	1,5	0,2	32	39
4	Ebanol	2	0,2	32	39
5	Ebanol	1	0,1	60	70
6	Ebanol	1,5	0,1	60	68
7	Ebanol	2	0,1	60	69
8	Orivone	1	0,2	58	65
9	Orivone	1,5	0,2	58	68
10	Orivone	2	0,2	58	69
11	Sandalore extra	1	0,2	36	43
12	Sandalore extra	1,5	0,2	36	41
13	Sandalore extra	2	0,2	36	42
14	Methyl Diantilis	1	0,86	58	61
15	Methyl Diantilis	1,5	0,86	58	61
16	Methyl Diantilis	2	0,86	58	61

Analisando os dados apresentados no Quadro 7, observa-se que, diferentemente do isopar-M, a aplicação da ureia provocou um aumento nos valores do CP em todos os sistemas estudados, evidenciando o amplo potencial de aplicação da ureia para obter maiores valores do CP. Porém, é importante observar que, no caso específico do aditivo *ebanol* (0,2%), o isopar-M proporcionou um aumento significativamente maior no CP que aquele proporcionado pela ureia.

No caso da ureia, também foram realizados experimentos específicos para verificar o efeito da concentração do aditivo, ou seja, se a variação do CP proporcionado pela ureia tem uma relação forte com o CP inicial do aditivo, ou, se as interações dos aditivos na micela possui bastante influência. Para isso, foi aumentada a concentração do *methyl diantilis* para 0,86%, resultando em um CP de 58°C, o mesmo CP medido para o *orivone* na forma individual. Para esse caso, a composição do sistema apresentou um significativo efeito, enquanto o *orivone* teve um aumento máximo de 11°C, o *methyl diantilis* aumentou apenas 3°C em todos os sistemas. É possível que a ureia não apresente bons resultados para concentrações mais altas de

compostos que são solubilizados no manto POE, entretanto, é necessária uma maior quantidade de experimentos alterando o *methyl diantilis* para outro aditivo com CP semelhante, como, por exemplo, utilizar o *phenyl ethyl alcohol*. Por fim, algumas hipóteses dessa resposta podem ser feitas. Primeiramente, devido a solubilidade parcial do *methyl diantilis*, a medida que a concentração dele aumenta no sistema, pode haver um deslocamento do mesmo para fora da micela, e há a possibilidade disso influenciar nas interações da ureia com as moléculas de água. Outra hipótese é em relação ao crescimento micelar provocado pela adição de uma grande quantidade de aditivo, o que implica numa perda de eficiência de solvatação da micela de forma acentuada, e a ureia não consegue suprir esse efeito de forma eficaz. Há também a possibilidade de a ureia estar sendo emulsionada no manto POE [31], o que implicada numa queda de eficiência no aumento do CP. Por último, não se pode descartar a possibilidade que o efeito da ureia no *methyl diantilis* a uma concentração de 0,2% de aditivo seja semelhante ao efeito na concentração 0,86%, o que representaria uma independência com relação a concentração, e uma dependência do caráter hidrofílico da molécula de *methyl diantilis*.

Nesses ensaios, o *ebanol* foi avaliado em experimentos com duas concentrações (0,2% e 0,1%). Para esses experimentos, observou-se que a concentração de *ebanol* não apresentou um efeito significativo no CP. Isso leva a hipótese, que quando comparado o mesmo composto, que possui um baixo CP, a concentração é um fator de pouca influência, na faixa de concentração do estudo. Essa hipótese pode ser verificada também para o caso do *methyl diantilis*, fazendo a análise do CP do mesmo em diferentes concentrações.

#### 4.5 Análise do efeito combinado entre a ureia e o isopar-M

Observando-se o Quadro 8, pode-se verificar os resultados obtidos de sistemas contendo, simultaneamente, um determinado aditivo orgânico, a ureia, o isopar-M e o agente tesoativo não iônico adotado no presente trabalho. Esses experimentos foram realizados para verificar se há algum efeito sinérgico entre a ureia e o isopar-M em relação à temperatura do ponto de névoa.

**Quadro 8** - Determinação dos valores do CP para sistemas com um aditivo, ureia e isopar-M

Concentração mássica do aditivo A constante igual a 0,2%							
Sistema	Aditivo A	Concentração mássica de ureia (%)	Quantidade de isopar M (g)	CP.A com ureia (°C)	CP.A com isopar M (°C)	CP.A (°C)	CP do sistema (°C)
1	Ebanol	0,5	0,05	39	50	32	51
2	Ebanol	1	0,05	44	50	32	52
3	Ebanol	1	0,08	44	57	32	58

Os resultados apresentados no Quadro 8 sugerem que há uma predominância no efeito do isopar-M. Em todos os sistemas avaliados, os valores dos CP das misturas resultaram em valores de CP próximos daqueles observados com o uso exclusivo do isopar-M.

Não seria estranho caso houvesse uma soma de efeitos, ou seja, o CP resultante do sistema fosse consideravelmente maior que o CP do isopar-M, pois, imagina-se que a atuação do isopar-M está dentro da micela, enquanto o efeito da ureia está fora da micela. Ou seja, o efeito das mudanças estruturais provocado na micela pelo isopar-M gera uma micela mais hidratada, porém, a adição da ureia ao sistema não está aumentando a solvatação da micela. De forma geral, verifica-se que é necessária a realização de mais experimentos com outros aditivos, pois os resultados obtidos podem ser específicos para o caso do *ebanol*, já que o mesmo apresentou respostas muito positivas na presença de isopar – M, fato não observado com os outros aditivos estudados no presente trabalho.

## 5 CONCLUSÃO

Com os resultados encontrados, entende-se que há diversos testes de resolução de problemas de estabilidade entre a fragrância e a base do produto que a presente pesquisou apontou como uma possibilidade, tornando assim, o repertório de testes mais vastos e otimizados. Entretanto, a pesquisa também apontou que é necessária um foco maior em cada tipo de análise, para assim, refinar ainda mais os testes de estabilidade, e tentar buscar um melhor entendimento das relações dos sistemas, principalmente os sistemas contendo mais de um aditivo.

Para os sistemas contendo apenas um aditivo, os resultados mostraram que as moléculas de fragrância, em muitos casos, possuem um grau de complexidade que foge das relações apresentadas na literatura. Para as moléculas com um grau mais elevado de hidrofilicidade, a literatura possui uma boa correlação, entretanto, para moléculas mais hidrofóbicas, as relações tornam-se mais difíceis. Considerando que a quantidade de matérias-primas que podem estar presente em uma fragrância está na casa de milhares, o aumento da quantidade de análises de apenas um aditivo deve ser interessante se o mesmo for interessante para alguma outra análise em sistemas contendo mais de um aditivo, já que os sistemas contendo apenas um aditivo não traduz a realidade de uma fragrância, ou seja, as análises de apenas um aditivo serve como suporte para as análises com mais de um aditivo.

Enquanto para os sistemas contendo dois ou três aditivos, ficou evidente que o CP individual de cada aditivo não possui uma relação aritmética direta com o CP do sistema, o que implicada em uma maior complexidade para a otimização das resoluções de problemas de CP. Entretanto, foi observado que alguns compostos, como o *flohrydral*, possui um grande impacto quando em conjunto em um determinado sistema. Tal relação pode direcionar estudos de mapeamento de moléculas que possam ter um efeito de decair muito o CP em determinado sistema, como é o caso do *flohrydral*. Dessa forma, tornando possível a realização de testes de estabilidade alterando a concentração de um determinado aditivo na fragrância. Esse tipo de teste é vantajoso, sobretudo, pois não irá ser adicionado compostos que não compõem o cheiro da fragrância, o que diminui o poder olfativo da mesma.

Os sistemas contendo isopar – M apresentou resultados bastante curiosos, e de difíceis racionalização com base nas teorias existentes, já que na literatura também não há testes de CP com isopar – M como aditivo. Para a visão prática de como utilizar o isopar – M na resolução de problemas de estabilidade, foi observado que sistemas contendo ebanol, o isopar – M é uma

boa tentativa de teste. Para projetos futuros, entende-se que o foco de uma pesquisa no efeito do isopar – M é bastante promissor para uma empresa de fragrância. Especialmente, como foi indicado, a realização de experimentos com uma quantidade inferior a 0,05 g de isopar – M, sendo também necessário aumentar a quantidade de aditivos nos sistemas, para assim, tornar os experimentos mais próximos da realidade de uma fragrância.

Também foram conduzidos testes com a ureia, que é um compostos muito utilizados em produtos que possuem a análise do CP como teste de estabilidade. A ureia apresentou uma resposta mais consistente que a do isopar – M, no sentido de aumentar o CP em todos os sistemas. Porém, a pesquisa apontou que é necessário mais testes para verificar o efeito dos aditivos mais hidrofílicos na presença da ureia. Além de ser necessário o aumento de aditivos de fragrância.

Por último, foi verificado se há indícios de efeito sinérgico entre o isopar – M e a ureia, o que seria bastante vantajoso para uma empresa de fragrância. Entretanto, o efeito do isopar – M prevaleceu. Contudo, é necessário uma maior quantidade de testes para afirmar isso, sobretudo, variando o aditivo de fragrância, que nesse caso foi utilizado ebanol, sendo que o mesmo possui uma excelente resposta para o isopar – M. Logo, isso pode mascarar o efeito da ureia.



## REFERÊNCIAS

- 1 DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. 1a. ed. São Paulo, Blucher, 2011.
- 2 MYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids: principles and applications**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- 3 DELNUNZLO, M. J. **Tensoativos e suas aplicações básicas**. *Aerossol & Cosméticos*, 14-22, 1990.
- 4 SENGUPTA, R.; KHAIR, A. S.; WALKER, L. M. **Dynamic interfacial tension measurement under electric fields allows detection of charge carriers in nonpolar liquids**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 567, 2020.
- 5 ExxonMobil, **Isopar M Fluid Product Safety Summary**, 2016.
- 6 SILVA, R. C.; LOH, W. **Effect of Additives on the Cloud Points of Aqueous Solutions of Ethylene Oxide–Propylene Oxide–Ethylene Oxide Block Copolymers**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 202, Issue 2, 1998.
- 7 SILVA, R. C.; LOH, W. **Effect of Additives on the Cloud Points of Aqueous Solutions of Ethylene Oxide–Propylene Oxide–Ethylene Oxide Block Copolymers**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 202, Issue 2, 1998.
- 8 COSTA, C. F. P. **Optimização do processo de produção numa indústria de detergentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Técnico Lisboa, junho, 2014.
- 9 TORAL, M. T. **Físico-Química de superfície y Sistemas Dispersos**. Bilbao: Urmo Espartero, 1973.
- 10 CURBELO, F.D.S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. 190f. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- 11 HOLMBERG, K. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**. 2. Ed. Gotemborg, Sweden: John Wiley & Sons, 2002.
- 12 FREITAS, A. A. **Estudos de incorporação de solutos não-iônicos em micelas de detergentes zwitteriônicos**. 2001. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

- 13 MACLAY, W.N. **Factors affecting the solubility of nonionic emulsifiers** J. Colloid interface Sci. 11, 272-285, 1956.
- 14 TIREN, G.; GOMEZ, P.A. **The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X-100 in water**, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 147 (1999).
- 15 ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 1<sup>a</sup> Ed., New York: Interscience Publication, 1978.
- 16 NAQVI, A. Z.; Kabir-ud-Din. **Clouding phenomenon in amphiphilic systems: A review of five decades**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 2018, 165 , 325-344.
- 17 HAN, S. K.; LEE, S. M.; SCHOTT, H. **The effect of protein denaturants on the cloud point of a nonionic surfactant**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 126, 1988.
- 18 LI, J. L.; CHEN B. H. **Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 263, Issue 2, 2003.
- 19 TIREN, G.; GOMEZ, P.A. **The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X-100 in water**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 147, 1999.
- 20 Zs. Bezo, E. Berecz, I. Lakatos, Lakatos-Szabo, J. Prog. Colloid Polym. Sci. 82 (1990)
- 21 RAO, I.V.; RUCKENSTEIN, E. **Micellization behavior in the presence of alcohols**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 113, Issue 2, 1986.
- 22 NAGAMUNE, N.; YOSHIKIYO, M.; HIROMOTO, U.; RYOHEI, M.; **Effect of Alcohols on the Micelle Formation of Nonionic Surfactants in Aqueous Solutions**, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 (1974) 2634.
- 23 KINOSHITA, K.; ISHIKAWA, H.; SHINODA, K., **Solubility of Alcohols in Water Determined by the surface tension measurements**, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31 (1958) 1081.
- 24 KJELLANDER, R.; FLORIN, E. **Water structure and changes in thermal stability of the system poly(ethylene oxide)–water** J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 77 (1981) 2053.
- 25 DIN, K. U.; KHATOON, S.; NAQVI, A. Z. Naqvi AZ. **The Effect of Added Salts and Organics on the Cloud Point of TX-114**, Journal of Dispersion Science and Technology, 29:4, 485-491, 2008.

- 26 Rakshit, A., Sharma, B. **The effect of amino acids on the surface and thermodynamic properties of poly[oxyethylene(10)] lauryl ether in aqueous solution.** *Colloid Polym Sci* **281**, 45–51 (2003).
- 27 MAHAJAN, R. K.; VOHRA, K. K.; SHAHEEN, A.; ASWAL, V. K. **Investigations on mixed micelles of binary mixtures of zwitterionic surfactants and triblock polymers: A cyclic voltammetric study**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 326, Issue 1, 2008,
- 28 SILVA, R. C.; LOH, W. **Effect of Additives on the Cloud Points of Aqueous Solutions of Ethylene Oxide–Propylene Oxide–Ethylene Oxide Block Copolymers**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 202, Issue 2, 1998.
- 29 AHMAD, T.; KUMAR, S.; KHAN, Z. A.; DIN, K. **Additives as CP modifiers in an anionic micellar solution**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 294, Issues 1–3, 2007.